

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-87609

(43)公開日 平成6年(1994)3月29日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 1 B 33/18	C	7202-4G		
13/32		9152-4G		
C 0 8 K 3/26		7242-4J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平4-160358	(71)出願人	390018740 日本アエロジル株式会社 東京都港区南青山2丁目24番15号
(22)出願日	平成4年(1992)5月27日	(72)発明者	本多 誠一 三重県四日市市三田町3番地 日本アエロ ジル株式会社四日市工場内
		(72)発明者	池田 洋 三重県四日市市三田町3番地 日本アエロ ジル株式会社四日市工場内
		(74)代理人	弁理士 大家 邦久 (外1名)

(54)【発明の名称】 樹脂充填材用二酸化珪素微粉末

(57)【要約】

【構成】樹脂充填材用二酸化珪素微粉末であって、樹脂に充填後の基準トルク値が10Kg・cm以下であり、樹脂の透明性を維持する二酸化珪素微粉末。

【効果】本二酸化珪素微粉末は樹脂に混入したときに白濁を生じることがなく、かつ低いトルク値を得ることができる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハロゲン化シランの火炎加水分解によって得た二酸化珪素微粉末を有機珪素化合物によって疎水化処理した後に機械的に粉砕することを特徴とする二酸化珪素微粉末の製造方法。

【請求項2】 ハロゲン化シランの火炎加水分解によって得た二酸化珪素微粉末を有機珪素化合物によって疎水化処理した後に、比表面積 $80\text{m}^2/\text{g} \sim 180\text{m}^2/\text{g}$ 、嵩比重 $80\text{g/l} \sim 300\text{g/l}$ に機械的に粉砕する請求項1の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、各種樹脂組成物に添加した際に、樹脂の透明性を損なわず、かつ硬化前のトルク値を低く維持できる疎水化された二酸化珪素微粉末の製造方法に関する。

【0002】室温硬化型エラストマー、接着剤、あるいは高温加硫型シリコンゴム等として用いられる各種樹脂組成物において、硬化後に高い強度特性を賦与するために樹脂に充填剤を添加する場合が多く、従来、二酸化珪素粉末が充填剤として用いられている。一方、これらの樹脂組成物は、成形時間や成形時の取扱い易さなどの点から、硬化前のトルク値ができるだけ低く、具体的には $10\text{Kg} \cdot \text{cm}$ 以下であることが求められる。ところが、一般に充填剤の添加量が多くなると樹脂のトルク値が高くなり、通常二酸化珪素粉末を用いた場合には、これを40重量部程度を添加して必要強度を達成する条件下で、 $10\text{Kg} \cdot \text{cm}$ 以下のトルク値を得るのは難しい。

【0003】そこで、従来、二酸化珪素粉末を比表面積 $80\text{m}^2/\text{g} \sim 180\text{m}^2/\text{g}$ 、嵩比重 $80\text{g/l} \sim 300\text{g/l}$ に微細化し、かつ疎水化することにより低トルク値を得る試みがなされているが、従来の上記二酸化珪素粉末には凝集物が多く含まれるため、これを樹脂に充填すると樹脂の透明性を損なう問題がある。一例として、シリコンオイル100重量部に従来の二酸化珪素粉末微粉末40重量部を添加したときのトルク値は $8\text{Kg} \cdot \text{cm}$ であるが、凝集物が多く含まれているために樹脂が白濁し透明性が損なわれる。この凝集物は、二酸化珪素の微粒子が凝集して生じる粒径約 $1\mu\text{m}$ 程度の白色の粗粒子であり、樹脂に添加して機械的に撹拌混合しても分散しない。

## 【0004】

【発明の解決課題】本発明は、従来の上記課題を解決するものであって、樹脂に添加された際に、樹脂の透明性を損なわず、しかも低トルク値を与える疎水化された二酸化珪素微粉末の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】従来、比表面積 $80\text{m}^2/\text{g} \sim 180\text{m}^2/\text{g}$ 、嵩比重 $80\text{g/l} \sim 300\text{g/l}$ の疎水化された二酸化珪素微粉末は、ハロゲン化シランの火炎加水分解によって得た二酸化珪素を有機珪素化合物の疎水化剤と共に機

2

械的に粉砕し、あるいは該二酸化珪素を機械的に粉砕した後に疎水化処理して製造されている。本発明者は、従来の二酸化珪素粉末に含有される凝集物は、該粉末を機械的に粉砕して微粒子化する際に生じ、流動性の悪い粉体に過度の機械的粉砕力が加わることが原因であることを見出し、二酸化珪素粉末を疎水化処理した後に粉砕すれば凝集物の少ない二酸化珪素の微粒子を得ることができる知見を得た。

## 【0006】

10 【課題の解決手段：発明の構成】本発明によれば、ハロゲン化シランの火炎加水分解によって得た二酸化珪素微粉末を有機珪素化合物によって疎水化処理した後に機械的に粉砕することを特徴とする二酸化珪素微粉末の製造方法が提供される。

【0007】本発明に用いられるハロゲン化シランの火炎加水分解によって生じた二酸化珪素粉末とは、例えば特公昭47-46274号の製法によって製造された二酸化珪素粉末を云う。この製法は、四塩化珪素ガスを酸素と水素の火炎中に通じ、高温下で加水分解させる方法であり、二酸化珪素の微粒子が得られる。

20 【0008】上記二酸化珪素の疎水化処理は、従来行なわれているこの種の疎水化処理方法によって行なうことができ、使用する有機珪素化合物も一般に疎水化剤として用いるものであれば良い。一般に用いられている疎水化剤は二酸化珪素粉末表面の水酸基何等かの形で結合してこれを封鎖し、かつ自身が疎水基を有する化合物であって、実用されているのは、疎水基を有するシランカップリング剤、シリル化剤などであり、具体的には、例えば、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルジシロキサン、トリメチルシランノール、トリメチルシランエトキシド、トリメチルシランメトキシドなどのオルガノシロキサンやオルガノポリシロキサンなどが好適に用いられる。

【0009】疎水化剤として使用される上記有機珪素化合物の使用量は特に限定されないが、実用上、原料の二酸化珪素微粉末に対して0.5～40重量%が好ましい。使用量が0.5重量%より少ないと、疎水化の効果が低く、また使用量が40重量%を越えても疎水化の効果は大きな差はない。また、疎水化処理の反応条件も特に限定されないが、好適には、不活性ガス雰囲気下で $60^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ の温度範囲で上記有機珪素化合物を二酸化珪素粉末に混合し10分～4時間保持した後に乾燥し、未反応物および副生成物を除去する方法によれば良い。不活性ガス雰囲気下で疎水化反応を行なわせることにより疎水化剤の酸化が防止される。反応温度が $60^\circ\text{C}$ よりも低いと十分に疎水化反応が進行せず、また $350^\circ\text{C}$ よりも高いと疎水化剤が熱分解するので好ましくない。

【0010】原料の二酸化珪素粉末を疎水化処理した後に、比表面積 $80\text{m}^2/\text{g} \sim 180\text{m}^2/\text{g}$ 、嵩比重 $80\text{g/l}$

1〜300g/l になるまで機械的に粉砕する。機械的粉砕手段は、ボールミル、コニカルミル、タワーミルなど通常の粉砕機を用いることができる。また、石臼などのように磨砕力を利用して粉砕しても良い。粉砕条件も特に限定されない。一例として、通常のボールミルを用いて粉砕する場合には、10〜200rpm の回転数で、5分〜8時間攪拌すれば良い。なお、比表面積および嵩比重が上記範囲外であるときは、この二酸化珪素粉末を樹脂に添加した場合、樹脂の硬化前のトルク値が10Kg・cm以上になる。

【0011】原料の二酸化珪素粉末を疎水化処理した後に粉砕することにより、凝集物が少ない二酸化珪素の微粉末が得られる。なお、機械的粉砕処理を疎水化処理と同時に進める場合には、機械的粉砕後に疎水化処理する方法よりも、樹脂に添加した場合に樹脂の白濁の程度は少ないが透明性を維持する点でまだ不十分である。これは疎水化処理が十分に行なわれない段階で二酸化珪素粉末が機械的に粉砕されるために依然として凝集物が発生し、透明性に影響を与える程度の量の凝集物が含まれるためであると考えられる。

#### 【0012】

【発明の効果】本発明の製造方法によって得られた二酸化珪素微粉末は樹脂に混入したときに白濁を生じることがなく、かつ低いトルク値を得ることができる。一例として、シリコンオイル100重量部に該二酸化珪素微粉末を40重量部混合すると、トルク値8Kg・cmの透明な樹脂組成物が得られる。

#### 【0013】

【実施例および比較例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、以下の実施例は本発明を限定するものではない。

#### 【0014】実施例1

四塩化珪素を酸水素炎中で加水分解して得た二酸化珪素粉末（日本アエロジル社製：商品名Aerosil200）200g にヘキサメチルジシラザン13g を加えて混合した後に、150℃で熱処理を行ない211gの疎水化された二酸化珪素粉末を得た。この二酸化珪素粉末を内容積400リットルのボールミルに装入し、2時間粉砕して比表面積160m<sup>2</sup>/g、嵩比重240g/lの微粉末を得た。この二酸化珪素粉末40部と透明なシリコンオイル（商品名KF96:10000CS）100部をロータミキサーに入れて混合（60rpm, 30℃, 15分間）し、ラボプラストミル（東洋精機社製）を用い、シリコンオイルのトルク値を測定した。トルク値は8Kg・cmであった。また上記

二酸化珪素粉末を混合したシリコンオイルは白濁せず透明であった。

#### 【0015】実施例2

実施例1の二酸化珪素粉末に代えて、疎水化処理された他の二酸化珪素粉末（日本アエロジル社製：商品名RY200）を用い、実施例1と同様に粉砕処理して比表面積105m<sup>2</sup>/g、嵩比重148g/lの二酸化珪素粉末を得た。この粉末を実施例1と同一の条件でシリコンオイルに添加してトルク値を測定したところ、5Kg・cmであった。また上記二酸化珪素粉末を混合したシリコンオイルは白濁せず透明であった。

#### 【0016】実施例3

四塩化珪素を酸水素炎中で加水分解して得た二酸化珪素粉末（日本アエロジル社製：商品名Aerosil200）200g にトリメチルエトキシシラン4Kgを加えて混合した後に、150℃で熱処理を行ない疎水化された二酸化珪素粉末を得た。この二酸化珪素粉末を内容積400リットルのボールミルに装入し、2時間粉砕して比表面積151m<sup>2</sup>/g、嵩比重86g/lの微粉末を得た。この二酸化珪素粉末を実施例1と同一の条件でシリコンオイルに添加してトルク値を測定したところ、9Kg・cmであった。また上記二酸化珪素粉末を混合したシリコンオイルは白濁せず透明であった。

#### 【0017】比較例1

実施例3の処理工程において、疎水化処理に先立って原料の二酸化珪素粉末を粉砕して嵩比重135g/lにした後に、180℃の温度下で疎水化処理を行なう以外は実施例3と同様に処理して、比表面積140m<sup>2</sup>/g、嵩比重150g/lの二酸化珪素粉末を得た。この粉末を実施例1と同一の条件でシリコンオイルに添加してトルク値を測定したところ、トルク値は9Kg・cmであったが、シリコンオイルは白濁していた。

#### 【0018】比較例2

四塩化珪素を酸水素炎中で加水分解して得た二酸化珪素粉末（日本アエロジル社製：商品名Aerosil200）20Kg とトリメチルエトキシシラン4Kgを内容積400リットルのボールミルに入れ、70℃に保って、60rpmで2時間回転した後に、内容物を窒素気流中にて200℃、2時間保持し、未反応物および副生物を揮発除去した。得られた疎水化された二酸化珪素粉末の比表面積は158m<sup>2</sup>/g、嵩比重214g/lであった。この粉末を実施例1と同一の条件でシリコンオイルに添加してトルク値を測定したところ、トルク値は8Kg・cmであったが、シリコンオイルは白濁していた。

## 【手続補正書】

【提出日】平成5年8月26日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】樹脂充填材用二酸化珪素微粉末

【特許請求の範囲】

【請求項1】樹脂充填材用二酸化珪素微粉末であって、樹脂に充填後の基準トルク値が $10\text{Kg}\cdot\text{cm}$ 以下であり、樹脂の透明性を維持する二酸化珪素微粉末。

【請求項2】比表面積 $80\sim 180\text{m}^2/\text{g}$ 、嵩比重 $80\sim 300\text{g}/\text{l}$ であって、樹脂に充填後の基準トルク値が $10\text{Kg}\cdot\text{cm}$ 以下であり、樹脂の透明性を維持する請求項1の二酸化珪素微粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、各種樹脂組成物に添加した際に、樹脂の透明性を損なわず、かつ硬化前のトルク値を低く維持できる樹脂充填用二酸化珪素微粉末に関する。

【0002】室温硬化型エラストマー、接着剤、あるいは高温加硫型シリコンゴム等として用いられる各種樹脂組成物において、硬化後に高い強度特性を賦与するために樹脂に充填材を添加する場合が多く、従来、二酸化珪素粉末が充填材として用いられている。一方、これらの樹脂組成物は、成形時間や成形時の取扱い易さなどの点から、硬化前のトルク値ができるだけ低く、具体的には $10\text{Kg}\cdot\text{cm}$ 以下であることが求められる。ところが、一般に充填材の添加量が多くなると樹脂のトルク値が高くなり、通常二酸化珪素粉末を用いた場合には、これを40重量部程度を添加して必要強度を達成する条件下で、 $10\text{Kg}\cdot\text{cm}$ 以下のトルク値を得るのは難しい。

【0003】そこで、従来、二酸化珪素粉末を比表面積 $80\text{m}^2/\text{g}\sim 180\text{m}^2/\text{g}$ 、嵩比重 $80\sim 300\text{g}/\text{l}$ に疎水化し、かつ圧密することにより低トルク値を得る試みがなされているが、従来の上記二酸化珪素粉末には凝集物が多く含まれるため、これを樹脂に充填すると樹脂の透明性を損なう問題がある。一例として、シリコンオイル100重量部に従来の二酸化珪素粉末微粉末40重量部を添加したときのトルク値は $8\text{Kg}\cdot\text{cm}$ であるが、凝集物が多く含まれているために樹脂が白濁し透明性が損なわれる。この凝集物は、二酸化珪素の微粒子が凝集して生じる粒径約 $1\text{mm}$ 程度の白色の粗粒子であり、樹脂に添加して機械的に攪拌混合しても分散しない。

【0004】

【発明の解決課題】本発明は、従来の上記課題を解決するものであって、樹脂に添加された際に、樹脂の透明性を損なわず、しかも低トルク値を与える疎水化された樹脂充填用二酸化珪素微粉末を提供することを目的とする。

【0005】従来、比表面積 $80\sim 180\text{m}^2/\text{g}$ 、嵩比重 $80\sim 300\text{g}/\text{l}$ の疎水化された二酸化珪素微粉末は、ハロゲン化シランの火炎加水分解によって得た二酸化珪素を有機珪素化合物の疎水化剤と共に機械的に粉碎し、あるいは該二酸化珪素を機械的に粉碎した後に疎水化処理して製造されている。本発明者らは、従来の二酸化珪素粉末に含有される凝集物は、該粉末を機械的に粉碎して微粒子化する際に生じ、流動性の悪い粉体に過度の機械的粉碎力が加わることが原因であることを見出し、二酸化珪素粉末を疎水化処理した後に粉碎すれば凝集物の少ない二酸化珪素の微粒子を得ることができ、これは樹脂に充填した場合に、樹脂の透明性を損なわず、しかも低トルク値を与えることができる知見を得た。本発明はかかる知見に基づいて従来の上記問題を解決した。

【0006】

【発明の構成】本発明によれば以下の樹脂充填用二酸化珪素微粉末が提供される。

(1) 樹脂充填材用二酸化珪素微粉末であって、樹脂に充填後の基準トルク値が $10\text{Kg}\cdot\text{cm}$ 以下であり、樹脂の透明性を維持する二酸化珪素微粉末。

(2) 比表面積 $80\sim 180\text{m}^2/\text{g}$ 、嵩比重 $80\sim 300\text{g}/\text{l}$ であって、樹脂に充填後の基準トルク値が $10\text{Kg}\cdot\text{cm}$ 以下であり、樹脂の透明性を維持する上記(1)の二酸化珪素微粉末。

【0007】

【発明の具体的な説明】本発明に用いられる二酸化珪素粉末はハロゲン化シランの火炎加水分解によって得られるものであり、例えば、特公昭47-46274号の製法によって製造される。この製法は、四塩化珪素ガスを酸素と水素の火炎中に通じ、高温下で加水分解させる方法であり、二酸化珪素の微粒子が得られる。

【0008】本発明の二酸化珪素粉末は有機珪素化合物によって疎水化処理されたものである。疎水化処理の方法は従来行なわれている方法によって行なうことができ、使用する有機珪素化合物も一般に疎水化剤として用いるものであれば良い。一般に用いられている疎水化剤は二酸化珪素粉末表面の水酸基何等かの形で結合してこれを封鎖し、かつ自身が疎水基を有する化合物であって、実用されているのは、疎水基を有するシランカップリング剤、シリル化剤などであり、具体的には、例えば、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルジシロキサン、トリメチルシラノール、トリメチルシランエトキシド、トリメチルシランメトキシドなどのオルガノシロキ

サンやオルガノポリシロキサンなどが好適に用いられる。

【0009】疎水化剤として使用される上記有機珪素化合物の使用量は特に限定されないが、実用上、原料の二酸化珪素微粉末に対して0.5～40重量%が好ましい。使用量が0.5重量%より少ないと、疎水化の効果が低く、また使用量が40重量%を越えても疎水化の効果は大きな差はない。また、疎水化処理の反応条件も特に限定されないが、好適には、不活性ガス雰囲気下で60℃～350℃の温度範囲で上記有機珪素化合物を二酸化珪素粉末に混合し10分～4時間保持した後に乾燥し、未反応物および副生成物を除去する方法によれば良い。不活性ガス雰囲気下で疎水化反応を行なわせることにより疎水化剤の酸化が防止される。反応湿度が60℃よりも低いと十分に疎水化反応が進行せず、また350℃よりも高いと疎水化剤が熱分解するので好ましくない。

【0010】原料の二酸化珪素粉末を疎水化処理した後に、比表面積80～180m<sup>2</sup>/g、嵩比重80～300g/lになるまで機械的に粉砕する。機械的粉砕手段は、ボールミル、コニカルミル、タワーミルなど通常の粉砕機を用いることができる。また、石臼などのように磨砕力を利用して粉砕しても良い。粉砕条件も特に限定されない。一例として、通常のボールミルを用いて粉砕する場合には、10～200rpmの回転数で、5分～8時間攪拌すれば良い。なお、比表面積および嵩比重が上記範囲外であるときは、この二酸化珪素粉末を樹脂に添加した場合、樹脂の硬化前のトルク値が10Kg・cm以上になる。

【0011】原料の二酸化珪素粉末を疎水化処理した後に機械的に粉砕することにより、凝集物が少ない二酸化珪素の微粉末が得られる。なお、機械的粉砕処理を疎水化処理と同時に進める場合には、機械的粉砕後に疎水化処理する方法よりも、樹脂に添加した場合に樹脂の白濁の程度は少ないが透明性を維持する点でまだ不十分である。これは疎水化処理が十分に行なわれない段階で二酸化珪素粉末が機械的に粉砕されるために依然として凝集物が発生し、透明性に影響を与える程度の量の凝集物が含まれるためであると考えられる。

【0012】

【発明の効果】以上のようにして得られる本発明の二酸化珪素微粉末は樹脂に混入したときに白濁を生じることがなく、かつ低いトルク値を得ることができる。一例として、シリコンオイル100重量部に該二酸化珪素微粉末を40重量部混合すると、トルク値8Kg・cmの透明な樹脂組成物が得られる。なお、本明細書において、説明の便宜上、シリコンオイル100重量部に二酸化珪素微粉末を40重量部混合したときのトルク値を基準トルク値とする。

【0013】

【実施例および比較例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、以下の実施例は本発明を限定するものではない。

【0014】実施例1

四塩化珪素を酸水素炎中で加水分解して得た二酸化珪素粉末（日本アエロジル社製：商品名Aerosil200）200gにヘキサメチルジシラザン13gを加えて混合した後に、150℃で熱処理を行ない211gの疎水化された二酸化珪素粉末を得た。この二酸化珪素粉末を内容積4リットルのボールミルに装入し、2時間粉砕して比表面積160m<sup>2</sup>/g、嵩比重240g/lの微粉末を得た。この二酸化珪素粉末40部と透明なシリコンオイル（商品名KF96：10000CS）100部をロータミキサーに入れて混合（60rpm、30℃、15分間）し、ラボプラストミル（東洋精機社製）を用い、シリコンオイルの基準トルク値を測定したところ、8Kg・cmであった。また上記二酸化珪素粉末を混合したシリコンオイルは白濁せず透明であった。

【0015】実施例2

実施例1の二酸化珪素粉末に代えて、疎水化処理された他の二酸化珪素粉末（日本アエロジル社製：商品名RY200）を用い、実施例1と同様に粉砕処理して比表面積105m<sup>2</sup>/g、嵩比重148g/lの二酸化珪素粉末を得た。この粉末を実施例1と同一の条件でシリコンオイルに添加して基準トルク値を測定したところ、5Kg・cmであった。また上記二酸化珪素粉末を混合したシリコンオイルは白濁せず透明であった。

【0016】実施例3

四塩化珪素を酸水素炎中で加水分解して得た二酸化珪素粉末（日本アエロジル社製：商品名Aerosil200）200gにトリメチルエトキシシラン40gを加えて混合した後に、150℃で熱処理を行ない疎水化された二酸化珪素粉末を得た。この二酸化珪素粉末を内容積4リットルのボールミルに装入し、2時間粉砕して比表面積151m<sup>2</sup>/g、嵩比重86g/lの微粉末を得た。この二酸化珪素粉末を実施例1と同一の条件でシリコンオイルに添加して基準トルク値を測定したところ、9Kg・cmであった。また上記二酸化珪素粉末を混合したシリコンオイルは白濁せず透明であった。

【0017】比較例1

実施例3の処理工程において、疎水化処理に先立って原料の二酸化珪素粉末を粉砕して嵩比重135g/lにした後に、180℃の温度下で疎水化処理を行なう以外は実施例3と同様に処理して、比表面積140m<sup>2</sup>/g、嵩比重150g/lの二酸化珪素粉末を得た。この粉末を実施例1と同一の条件でシリコンオイルに添加して基準トルク値を測定したところ、9Kg・cmであったが、シリコンオイルは白濁していた。

【0018】比較例2

四塩化珪素を酸水素炎中で加水分解して得た二酸化珪素

粉末（日本アエロジル社製：商品名Aerosil 200）20Kgとトリメチルエトキシシラン4Kgを内容積400リットルのボールミルに入れ、70℃に保って、60rpmで2時間回転した後に、内容物を窒素気流中にて200℃、2時間保持し、未反応物および副生物を揮発除去した。得られた疎水化された二酸化珪素粉

末の比表面積は $158\text{m}^2/\text{g}$ 、嵩比重 $214\text{g/l}$ であった。この粉体を実施例1と同一の条件でシリコーンオイルに添加して基準トルク値を測定したところ、 $8\text{Kg}\cdot\text{cm}$ であったが、シリコーンオイルは白濁していた。